

SURFACE-TREATING AGENT FOR METAL

Patent Number: JP5039295
Publication date: 1993-02-19
Inventor(s): TSUCHIDA KATSUYUKI; others: 02
Applicant(s): NIKKO KYODO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5039295
Application Number: JP19910216550 19910802
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F7/18; H05K3/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject treating agent having excellent rust-proofing action on metal surface and heat-resistance, capable of improving the adhesivity between metal and a resin substrate and useful especially as a silane-coupling agent for copper foil by using a specific imidazole silane compound as an active component.

CONSTITUTION: The objective treating agent contains an imidazole silane compound of formula (R and R' are H or 1-20C alkyl; R'' is methyl or ethyl; (n) is 1-3) as an active component. The compound of formula is e.g. N-imidazolomethyltrimethoxysilane. The compound of formula can be produced by reacting an-imidazole or its derivative (e.g. imidazole and 2-methylimidazole) with a silane compound such as chloromethyl trimethoxysilane in the presence of a dehydrochlorination agent (e.g. triethylamine) at room temperature to 200 deg.C for 0.5-30 hr.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

Best Available Copy

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39295

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 F 7/18		U 8018-4H		
H 0 5 K 3/28		C 6736-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-216550

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(71)出願人 000231109

日本鉱業株式会社
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号(72)発明者 土田 克之
埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本
鉱業株式会社内(72)発明者 熊谷 正志
埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本
鉱業株式会社内(72)発明者 荻野 幸男
埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本
鉱業株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 和

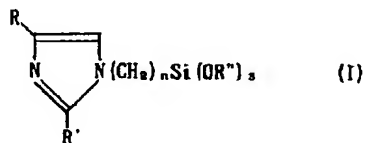
(54)【発明の名称】 金属表面処理剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 金属表面の防錆或いは接着性の改善等を行うための表面処理剤、特にプリント回路用銅張積層板に用いられる銅箔用に適した、接着性、耐熱性、耐薬品性に優れたシランカップリング剤の提供。

【構成】 下記の一般式(I)

【化1】



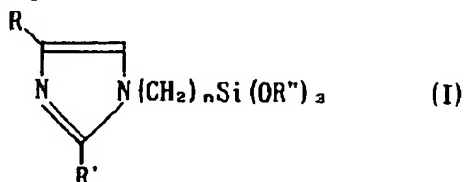
(R, R' は水素または炭素数が1~20のアルキル基、R'' はメチル又はエチル基を、nは1~3のいずれかの整数を表わす)で示したイミダゾールシラン化合物を有効成分とする金属表面処理剤、および上記一般式(I)で示したイミダゾールシラン化合物を有効成分とする銅箔用シランカップリング剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(I)

【化1】



(R, R' は水素または炭素数が1~20のアルキル基, R'' はメチル又はエチル基を, nは1~3のいずれかの整数を表わす)で表わされるイミダゾールシラン化合物を有効成分とする金属表面処理剤。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(I)で表わされるイミダゾールシラン化合物を有効成分とする銅箔用シランカップリング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属表面の防錆或いは接着性の改善等を行うための表面処理剤、特にプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔用シランカップリング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント回路用の銅張積層板は銅箔に紙・フェノール樹脂含浸基材やガラス・エポキシ樹脂含浸基材等と加熱、加圧して積層して形成され、これをエッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより電子機器用のボードが作られる。これらの過程では、銅箔と基材との接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、銅箔には接着性、耐熱性、耐薬品性等の性能が要求される。さらに、保管時に銅箔の酸化変色のないことも要求される。

【0003】これらの要求を満たすために、銅箔の各種表面処理方法が提案されている。例えば銅箔の黄銅層形成処理(特公昭51-35711号公報、同54-6701号公報)、クロメート処理、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とからなる亜鉛-クロム基混合物被覆処理等(特公昭58-7077号公報)があり、またこれらにシランカップリング剤を塗布して銅箔と樹脂基板との接着性向上させる方法も提案されている(特公平2-19994号公報、特開昭63-183178号公報、特開平2-26097号公報)。

【0004】この種のシランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(ア

2

ミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等が知られている(「高分子添加剤の最新技術」120~134頁、シーエムシー、1988年1月6日発行)。

【0005】

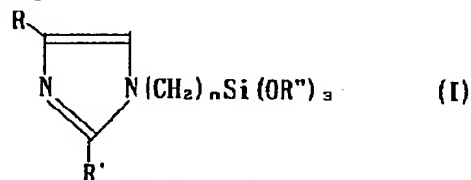
【発明が解決しようとする課題】しかし、最近プリント回路が緻密化しているので、接着性その他使用されるプリント回路用銅箔に要求される特性はますます厳しくなっており、上記の如きシランカップリング剤を用いた表面処理によっても充分満足すべき結果は得られていない。本発明者はかかる現状に鑑み鋭意研究を進めた結果、イミダゾール環を有するシラン化合物が金属表面に対し優れた防錆作用を有するとともに、金属と樹脂基板との接着性を著しく向上させることを見出した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の目的は、耐熱性に優れ、金属表面に対する防錆作用が高く、しかも金属と樹脂基板との接着性を著しく向上させることができる金属表面処理剤、特に銅箔用シランカップリング剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の一般式(I)

【化2】



(R, R' は水素または炭素数が1~20のアルキル基, R'' はメチル又はエチル基を, nは1~3のいずれかの整数を表わす)で表わされるイミダゾールシラン化合物を有効成分とする金属表面処理剤、特に上記イミダゾールシラン化合物を有効成分とする銅箔用シランカップリング剤である。

【0008】上記一般式(I)で表わされるイミダゾールシラン化合物の代表的なものを次に例示する。

N-イミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-メチルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-エチルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-iso-プロピルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-エチル-4-メチルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-ウンデシルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-2-ヘプタデシルイミダゾールメチルトリメトキシシラン、N-イミダゾールメチルトリエトキシシラン、N-2-メチルイミダゾールエチルトリメトキシシラン、N-2-エチルイミダ

ゾールメチルトリエトキシシラン、N-2-iso-プロピルイミダゾールメチルトリエトキシシラン、N-2-エチル-4-メチルイミダゾールメチルトリエトキシシラン、N-2-ウンデシルイミダゾールメチルトリエトキシシラン、N-2-ヘプタデシルイミダゾールメチルトリエトキシシラン、2-(N-イミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-メチルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-エチルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-iso-プロピルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-エチル-4-メチルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-ウンデシルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-2-ヘプタデシルイミダゾール)エチルトリメトキシシラン、2-(N-イミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-メチルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-エチルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-iso-プロピルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-エチル-4-メチルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-ウンデシルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、2-(N-2-ヘプタデシルイミダゾール)エチルトリエトキシシラン、3-(N-イミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-メチルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-エチルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-iso-プロピルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-エチル-4-メチルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-ウンデシルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-2-ヘプタデシルイミダゾール)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-イミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-メチルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-エチルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-iso-プロピルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-エチル-4-メチルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-ウンデシルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-2-ヘプタデシルイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン。

【0009】これらのイミダゾールシラン化合物は、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-iso-プロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール又はその誘導体と、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシ

シラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルエチルトリエトキシシラン等のシラン類を、脱塩化水素剤の存在下に反応させることにより簡便に得られる。すなわち、上記イミダゾール誘導体とシラン類とを0.1~10モル比で混合し、これに脱塩化水素剤を前記イミダゾールの0.1~10モル倍の範囲で添加し、室温~200℃の範囲の温度で、0.5~30時間反応させるとよい。尚、脱塩化水素剤としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等のアミン化合物を用いることができるが、この反応の原料化合物であるイミダゾール誘導体自身が脱塩化水素剤として作用するので、この反応原料の量を多くすることにより脱塩化水素剤を兼ねさせることができる。この反応は必ずしも溶媒を必要とはしないが、ジオキサン等の有機溶剤を反応溶媒として用いてもよい。

【0010】本発明は上記イミダゾールシラン化合物を金属表面処理剤として用いるものであるが、この場合の対象金属には特に制限はなく、各種の金属に対し防錆或いは接着性改善の効果を与えることができ、合成樹脂等と接着させる場合の接着性改良剤、あるいは防錆剤として使用することができる。しかし、このイミダゾールシラン化合物は特に銅の表面処理剤として用いることが好適であり、特にプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔のシランカップリング剤として用いると、本発明の効果を十分に発揮することができる。このイミダゾールシラン化合物を銅箔用シランカップリング剤として用いる場合、銅箔にそのまま塗布しても良いが、銅箔の表面を粗面化処理したもの、銅箔に黄銅層形成処理したもの、クロメート処理したもの、亜鉛-クロム基混合物被覆処理したものに適用することもできる。あらかじめこのような処理をすることにより、接着性の改良等、本発明の効果を一段と向上させることができる。

【0011】上記イミダゾールシラン化合物はそのまま直接金属表面に塗布してもよいが、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、更には、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001~20重量%になるように希釈し、この液に金属を浸漬させる方法で塗布することが簡便で好ましい。尚、このイミダゾールシラン化合物は単独で用いてもよいが、複数のイミダゾールシラン化合物を混合して用いてもよく、また他の防錆剤、或いはカップリング剤等と混合して用いてもよい。

【0012】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0013】製造例1 (イミダゾールシラン化合物の合成)

イミダゾール2.7g (0.04mol) に3-クロロプロピルトリメトキシシラン4.0g (0.02mol) を加え、150℃の温度で、15時間攪拌して反応

させた。反応終了後、塩酸塩を除去するために蒸留する。得られた留出液から更に未反応のイミダゾールを除去するため、留出液を95℃に保持し、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（エポキシシラン）7.9gを滴下し、1時間攪拌反応させ、蒸留して3-（N-イミダゾール）プロピルトリメトキシシラン（以下「イミダゾールシラン」と云う）0.9g（収率19重量%）を得た。

【0014】実施例1

(1) 耐熱性試験

電解銅箔（厚さ75μm、4.5×4.5cm）をアセ*

* トンで脱脂し、3%の硫酸水溶液で洗浄した。この銅箔上に、製造例1で得られたイミダゾールシランの6重量%メタノール溶液をスピナーで塗布し、0.3μmのイミダゾールシランの薄膜を作成し、これを試験片とした。

【0015】この試験片をそれぞれ、180℃、200℃、220℃、240℃の温度の恒温槽に30分間入れて加熱処理し、加熱後の変色の程度を観察して耐熱性を評価した。結果を表1に示した。

10 【0016】

【表1】

	表面処理剤	加熱温度 (℃)				耐湿性試験
		180	200	220	240	
実施例1	イミダゾールシラン	5	4	3	2	4
比較例1	エポキシシラン	3	2	2	1	2
比較例2	ブランク	2	2	1	1	1

耐熱性、耐湿性試験の評価：

5：変色なし、4：わずかに変色、3：わずかにしみが発生

2：橙色または黄色(Cu₂O)に変色、1：黒褐色(CuO)に変色

【0017】(2) 耐湿性試験

上記耐熱性試験と同様にしてイミダゾールシランを塗布した試験片を温度80℃、湿度95%の恒温槽に24時間入れ、変色の程度を観察して耐湿性を評価した。この結果も表1に併せて示した。

【0018】(3) 接着性試験

電解銅箔（33μm）に亜鉛-クロム基混合物をめっき被覆した銅箔（25×25cm）を、イミダゾールシラ*

※の0.4重量%メタノール溶液に浸漬した。これをクリップで吊り下げ、余分な液を落とした後、110℃の乾燥器中で、5分間乾燥した。これをガラス繊維クロスにエポキシ樹脂を含浸させた基板にエポキシ系接着剤を用いて接着し、JIS C6481に規定する方法により常態ピール強度を測定した。結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

	表面処理剤	ピール強度 (kg/cm)
実施例1	イミダゾールシラン	2.54
比較例1	エポキシシラン	2.35
比較例2	ブランク	2.29

【0020】比較例1、2

実施例1においてイミダゾールシランに代えて、シランカップリング剤として市販されている3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下「エポキシシラン」と云う）を用い、その6重量%メタノール溶液を実施例1と同様に塗布した銅箔及び何も塗布しない銅箔（以下

「ブランク」とする）について実施例1と同様にして耐熱性試験および耐湿性試験を行なった。結果を表1に併せて示した。

【0021】また、イミダゾールシランの代わりにエポキシシランを用いて浸漬処理したもの及び浸漬処理を行わないものについて実施例1と同様の接着性試験を行な

い、その結果を表2に示した。

【0022】表1の結果から本発明のイミダゾールシラン化合物で表面処理された銅箔は、加熱時および多湿時においても変色が少なく、優れた耐熱性と防錆作用があり、また表2の結果より樹脂基板との接着性向上作用も優れていることがわかる。

【0023】

【発明の効果】本発明のイミダゾールシラン化合物からなる表面処理剤は、耐熱性及び防錆作用に優れ、しかも金属と樹脂基板との接着性を著しく向上させることができ、金属表面処理剤、特に、銅箔用シランカップリング剤として有用なものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.